

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-150807

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

---

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
B41M 5/40  
B41M 5/38  
G03G 7/00

---

(21)Application number : 11-342137

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1999

(72)Inventor : SUZUKI KATSUKI  
KOBAYASHI TAKASHI

---

(54) IMAGE RECEIVING SHEET AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image receiving sheet which prevents the generation of crazing, capable of forming a clear image, having a high resolution without any oozing of ink or darkening and a high resistance to water, while prominent in the aptitude of ink recording.

SOLUTION: The image receiving sheet, having a coloring material receiver layer on a substrate and whose coloring material receiver layer contains a cationic inorganic fine particles, is manufactured by a method wherein a solution, which contains a crosslinking agent capable of crosslinking a water soluble resin, is applied on the coating layer of coloring material receiver layer coating liquid, applied on the substrate, before the coating layer shows a falling rate drying speed and, thereafter, the coating layer, provided with the solution containing the crosslinking agent, is dried to cure the same.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-150807  
(P2001-150807A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 H 0 8 6
5/40		C 0 3 G 7/00	J 2 H 1 1 1
5/38			B
G 0 3 G 7/00		B 4 1 M 5/26	H
			1 0 1 H
		審査請求 未請求 請求項の数 4	O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-342137

(22) 出願日 平成11年12月1日(1999.12.1)

(71) 出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 鈴木 勝喜

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 小林 孝史

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 受像シート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ひび割れの発生を防止し、かつインクしみやくすみのない高解像度で鮮明な画像が形成でき、該形成画像が高い耐水性をも有する、インク記録適性に優れた受像シートを提供する。

【解決手段】 支持体上に塗布した色材受容層塗布液の塗布層を、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層に水溶性樹脂を架橋させる架橋剤を含む溶液を付与した後、該架橋剤を含む溶液を付与した塗布層をさらに乾燥、硬化させて色材受容層を形成する製造方法により得られ、支持体上に色材受容層を有し、該色材受容層がカチオン性無機微粒子を含む受像シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に色材受容層塗布液を塗布してなる塗布層を、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層に水溶性樹脂を架橋させる架橋剤を含む溶液を付与した後、該架橋剤を含む溶液を付与した塗布層をさらに乾燥、硬化させて色材受容層を形成する受像シートの製造方法により得られる受像シートであって、

支持体上に色材受容層を有し、該色材受容層が、カチオン性無機微粒子と水溶性樹脂とを含むことを特徴とする受像シート。

【請求項2】 カチオン性無機微粒子の平均一次粒子径が、20nm以下である請求項1に記載の受像シート。

【請求項3】 色材受容層の空隙率が、50%以上である請求項1又は2に記載の受像シート。

【請求項4】 支持体上に色材受容層塗布液を塗布する工程と、該色材受容層塗布液を塗布した層が減率乾燥速度を示すようになる前に、前記色材受容層塗布液を塗布した層に水溶性樹脂を架橋させる架橋剤を含む溶液を付与する工程と、該架橋剤を含む溶液を付与した層を乾燥、硬化させ、色材受容層を形成する乾燥工程と、を含む受像シートの製造方法であって、

前記色材受容層塗布液が、カチオン性無機微粒子と水溶性樹脂とを含むことを特徴とする受像シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録、熱転写記録及び電子写真記録等に適した記録材及び記録剤の製造方法に関し、詳しくは、インク記録適性に優れた受像シート及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、また、それぞれの情報システムに適した記録方法及び装置も開発され、採用されている。このような記録方法の中で、インクジェットあるいはプロッタを用いたインク記録、および溶融型色材あるいは昇華型色材を用いた感熱転写記録においては、使用する装置が軽量化とコンパクト化され、騒音もなく、操作性、保守性にも優れたものとなっている。さらに、このような記録方法で使用される装置はカラー化も容易であることから、最近広く使用されている。また、従来の電子写真方式においてもカラー化が進み、高解像度でフルカラーのプリンタや複写機が開発され、商品化されてきている。

【0003】インクジェット方式はインク記録用シートの表面に液状の微粒滴を吐出させて画像を形成する方法である。

【0004】また、感熱転写方式には、熱溶融性のインクを支持体側からの熱印加により、熱印加したパターン

状に溶融させることによって、記録用シートに転写させて画像を得る溶融熱転写方法や、高軟化点の樹脂と昇華性染料とからなる記録層を有する感熱記録材料に、支持体側からの熱印加を行ない、熱印加したパターン状に昇華染料を昇華させ、転写させて画像をえる昇華熱転写方法がある。電子写真方式は、帯電した光導電層に光画像パターンを与えて静電潜像を形成し、次いでトナー現像後に記録用シートに転写し、熱でトナーを溶融定着する方法が主流である。

【0005】これらの記録に用いられる記録用シートとしては透明シートが所望されており、多くは表面に色材受容（吸収）層を設けた透明フィルムが用いられている。具体的な用途としては、OHPフィルム、バックライトディスプレイ用フィルム、及び第二原図用フィルム等を挙げることができる。

【0006】上記の記録方式により画像を記録、形成する透明な記録用シートは、高い透明性（光透過性）に加えて、得られる画像の色相、彩度、明度に加えて、色材が記録用シートの表面に強固に接着していることが必要であり、さらにインクジェット記録の場合では、精細な画像を得る上で、液状インクを早く吸収し、インクしみやインク溜まりの無いこと等が要求される。

【0007】透明で且つインク等の記録材料の受容性が良好な記録用シートについては種々の検討がなされており、例えば、特開平2-276670号公報および特開昭3-281383号公報には、擬ベーマイト微粒子から形成された細孔を有する色材受容層を具備した記録用シートが開示されている。また、特開平6-1-53598号公報には、支持体と、その上に設けられた合成シリカ、屈折率1.44~1.55の微粒子及び水溶性樹脂からなる透明層を有する記録用シートが開示されている。

【0008】これらの記録用シートはインク吸収性は向上するものの、前者は、屈折率が1.65と高いため、十分に高い透明度が得られず、後者は、合成シリカが数100nmの粒径の二次粒子を形成しやすく、該二次粒子が光を散乱し光透過性が低下するという問題があった。

【0009】支持体として高光沢の不透明支持体を用いた場合には、印画画像を印画側から観察できる所謂反射型の記録シートを形成することができる。前記記録方式により画像を記録形成する、不透明支持体を用いた記録シートは、光沢、得られる画像の色相、彩度、明度に加えて、色材が記録用シートの表面に強固に接着することが必要であり、さらに、インクジェット記録により画像を形成する場合には、精細な画像を得る上で、液状インクを素早く吸収し、インクしみやインク溜まりのないことが要求される。即ち、このような反射型記録用シートの場合にも、色材受容層の透明性は重要であり、透明性が低いと印画画像の鮮やかさが低下し、くすみをもった

画像しか得られないという問題が生じる。

【0010】特開平7-276789号公報には、無機微粒子と水溶性樹脂とから形成された高い空隙率の三次元構造を有する色材受容層が透明支持体上に設けられた記録用シートが提案されている。この構成によれば、上記インク吸収性と混色染みの抑制が充分で、解像度の高い画像を得ることができるとされている。この色材受容層は、一般に粒子径の小さい粒子を多量に含有させ形成することができるが、層形成のバインダー量を空隙が形成できるように少なくする必要があるため、塗布層を急激に乾燥させると、ひび割れが発生し、インク受容層の透明性及び外観が損なわれる問題があった。

【0011】インク受容層のひび割れを防止する方法として、特開平9-109545号公報に、塗布液のバインダーの粘度を比較的高くする方法が提案されているが、この方法では、作業性の低下や塗布ムラが発生する等のおそれがあり、実用上有効であるレベルには至っていない。

【0012】特開平7-76161号公報、同10-119423号公報には、無機粒子、PVAとホウ酸或いはホウ酸塩からなる塗布液を用いたひび割れ防止方法が開示されているが、これらの方法の場合、塗布液の粘度が上昇し、作業性の低下が大きく、さらに、液の経時安定性にも問題があり、実用上有効なレベルには至っていない。

【0013】本発明者らは、上記色材受容層のひび割れの防止技術について検討を重ね、該層のひび割れが、支持体上に色材受容層形成用塗布液を塗布した後、その乾燥途中、即ち、恒率乾燥から減率乾燥へ移行する時期に発生することを見出し、この知見をもとに、恒率乾燥の状態において塗布層の膜強度を高めてひび割れを防止した記録用シートについて出願中である（特願平9-296285号）。

【0014】ところが、この記録用シートにおいて、インク受容層のインク吸収性や透明性としては十分であるが、形成された画像の高湿下でのインクの染み、及び画像の耐水性の点で十分ではなく、インク染料の流出による画像の安定化が望まれている。

【0015】上記の通り、層（膜）強度を高めてひび割れの発生を回避するとともに、インク染みや色相のくすみを防止して高解像度で鮮やかな画像が形成でき、かつ該形成画像が高い耐水性を有する受像シートは、未だ提供されていないのが現状である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、インク染みや色相のくすみのない高解像度で鮮明な画像を形成することができ、該形成画像が高い耐水性を有する受像シートを提供することを目的とする。また、ひび割れの発生のない高品質な

受像シートを提供することを目的とする。また、本発明は、ひび割れの発生を防止すると同時に、インク染みや色相のくすみのない高解像度で鮮明な画像が形成でき、かつ該形成画像の耐水性に優る受像シートの製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、画像の鮮明化及び高耐水性に関し鋭意検討を重ねた結果、インクの着色剤として用いる染料は主にアニオン性であり、これと逆極性のカチオン性物質が近接して存在すると、該カチオン性物質と作用し相互に安定化する傾向があり、前記カチオン性物質が不動状態にあれば、前記染料の移動を防止しうる、という知見である。前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

【0018】＜1＞ 支持体上に色材受容層塗布液を塗布してなる塗布層を、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層に水溶性樹脂を架橋させうる架橋剤を含む溶液を付与した後、該架橋剤を含む溶液を付与した塗布層をさらに乾燥、硬化させて色材受容層を形成する受像シートの製造方法により得られる受像シートであって、支持体上に色材受容層を有し、該色材受容層が、カチオン性無機微粒子と水溶性樹脂とを含むことを特徴とする受像シートである。

【0019】＜2＞ カチオン性無機微粒子の平均一次粒子径が、20nm以下である前記＜1＞に記載の受像シートである。

＜3＞ 色材受容層の空隙率が、50%以上である前記＜1＞又は＜2＞に記載の受像シートである。

【0020】＜4＞ 支持体上に色材受容層塗布液を塗布する工程と、該色材受容層塗布液を塗布した層が減率乾燥速度を示すようになる前に、前記色材受容層塗布液を塗布した層に水溶性樹脂を架橋させうる架橋剤を含む溶液を付与する工程と、該架橋剤を含む溶液を付与した層を乾燥、硬化させ、色材受容層を形成する乾燥工程と、を含む受像シートの製造方法であって、前記色材受容層塗布液が、カチオン性無機微粒子と水溶性樹脂とを含むことを特徴とする受像シートの製造方法である。

＜5＞ カチオン性無機微粒子の平均一次粒子径が、20nm以下である前記＜4＞に記載の受像シートの製造方法である。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の受像シートは、その支持体上に塗設される色材受容層にカチオン性無機微粒子を含むことを特徴とし、少なくともカチオン性無機微粒子と水溶性樹脂とを含む色材受容層塗布液を支持体上に塗布し形成した塗布層（塗布膜）を、該塗布層（塗布膜）が減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層に水溶性樹脂を架橋させうる架橋剤を含む溶液を付与した後、該架橋剤を含む溶液を付与した塗布層をさらに乾燥、硬化させて色材受容層を形成する受像シートの製造方法に

より得られる。

【0022】本発明の受像シートの製造方法においては、色材受容層の形成に、カチオン性無機微粒子と水溶性樹脂とを含む色材受容層塗布液を用い、該色材受容層塗布液を支持体上に塗布する工程と、該色材受容層塗布液を塗布した層（膜）が減率乾燥速度を示すようになる前に、前記色材受容層塗布液を塗布した層に水溶性樹脂を架橋させる架橋剤を含む溶液を付与する工程と、該架橋剤を含む溶液を付与した層を乾燥、硬化させ、色材受容層を形成する乾燥工程とを含んでなる。以下、本発明の受像シート及びその製造方法について詳細に説明する。

#### 【0023】一受像シート

本発明の受像シートは、支持体上に少なくとも色材受像層を有してなり、既述の通り、該色材受像層は、水溶性樹脂と共に無機微粒子としてカチオン性無機微粒子とを含んでなる。該色材受像層は、本発明の受像シートの製造方法により形成することができ、具体的な方法については後述する。

【0024】前記カチオン性無機微粒子としては、カチオン性シランカップリング剤等により無機微粒子を表面処理してカチオン性物質を結合させたもの、カチオン性ポリマー等を無機微粒子の粒子表面に被覆したもの、又は無機微粒子の製造過程で粒子表面にカチオン性基を導入し、微粒子表面にカチオン性基を有するもの等が挙げられ、市販品であっても、目的に応じて適宜製造したものであってもよい前記カチオン性基としては、アミド基、イミド基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、1級アンモニウム塩基、2級アンモニウム塩基、3級アンモニウム塩基、4級アンモニウム塩基から選択される少なくとも1種のカチオン性基が挙げられ、また、前記カチオン性物質、カチオン性ポリマー等は、これらより選択される少なくとも1種のカチオン性基を分子内に有する化合物をいう。

【0025】前記カチオン性シランカップリング剤としては、例えば、SZ-6032（東レ・シリコーン（株）製）、AZ-6160（日本ユニカー（株）製）、POLON-MF-50等の4級アンモニウム塩を含むシランカップリング剤（信越化学工業（株）製）、KBM-602、603、903等のアミノシランカップリング剤（信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0026】前記カチオン性ポリマー等としては、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル-β-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化澱粉、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシ

ロピルアンモニウム塩重合体、ポリアミジン等が挙げられる。無機微粒子表面にカチオン性ポリマーを被覆する場合、無機微粒子スラリーとカチオンポリマーとを高速分散する等の方法により行える。

【0027】前記カチオン性ポリマー等の分子量としては、1000～200000が好ましい。該分子量が1000未満であると、インクの吸収性が低下するのみならず、インク滲みの防止や耐水性の向上を十分に図れないことがあり、200000を超えると、無機微粒子が凝集し易くなり、分散不良を生ずることがある。

【0028】また、前記カチオン性基であるアミド基、イミド基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、1級アンモニウム塩基、2級アンモニウム塩基、3級アンモニウム塩基、4級アンモニウム塩基及びカチオン性ポリマーのほか、カチオン性コロイダルシリカも挙げられる。前記カチオン性コロイダルシリカとは、シリカにアルミニウムイオン等の多価金属イオンの化合物を反応させて得たもので、少なくともシリカ粒子表面をカチオン性に荷電したものである。具体的には、例えば、日産化学（株）製のスノーテックスAK等が挙げられる。

【0029】前記カチオン性無機微粒子を構成する無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、白雲母、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられ、また、ペーマイト、擬ペーマイト、ジブサイト、バイヤライト、ダイアスポア等を含むアルミナ水和物微粒子も好適に挙げることができる。色材受容層の透明性を低下させない点で、屈折率が1.40～1.60の範囲にあるものが好ましく、中でも、屈折率及び多孔質層を形成しやすいという観点から、シリカ微粒子がより好ましい。前記屈折率は、1.45付近であることがより好ましい。

【0030】中でも、前記カチオン性微粒子としては、シリカ微粒子をシランカップリング剤又はカチオン性ポリマーで表面処理したものが好ましい。

【0031】前記カチオン性無機微粒子の平均一次粒子径としては、一般的には、20nm以下が好ましく、中でも、10nm以下がより好ましく、3～10nmが最も好ましい。前記平均一次粒子径が、20nmを超えると、色材受容層の透明性が低下することがある。

【0032】シリカ微粒子は、表面のシラノール基による水素結合により粒子同士、或いは、シリカ微粒子と水溶性樹脂が付着しやすく、特に平均一次粒子径が10nm以下のものである場合には、空隙率の大きい構造を形成することができるため、色材受容層のインク吸収特性、透明性を向上させることができる。

【0033】シリカ微粒子は製造法（湿式法と乾式法）により異なる特性のものが得られる。湿式法は、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重

合させ凝集沈降させる方法であり含水シリカが得られる。一方、乾式法によれば、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、ケイ砂とコー克斯を電気炉中でアークにより加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）により、無水シリカが得られる。含水シリカ及び無水シリカは、表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、それぞれ異なった性質を示すが、無水珪酸（無水シリカ）の場合に特に空隙率が高い三次元構造を形成し易く好ましい。この理由は、必ずしも明らかではないが、含水シリカの場合、表面のシラノール基の密度が $5\sim 8$ 個/ $\text{nm}^2$ と多く粒子が密に凝集し易く、無水シリカの場合、 $2\sim 3$ 個/ $\text{nm}^2$ と少ない為、粗な軟凝集が形成され、空隙率が高い構造になるためであると推定される。

【0034】色材受容層の透明性の観点から、カチオン性無機微粒子と組合わせる樹脂の種類が重要であり、光透過性を向上させうる点で、ポリビニルアルコール（PVA）、特に低鹼化度（好ましくは鹼化度 $70\sim 90\%$ ）のPVAが好ましい。前記PVAは、構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ表面のシラノール基とが水素結合を形成して、シリカ粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成しやすくし、その結果、空隙率の高い構造の色材受容層が得られると考えられる。

【0035】この多孔質構造の色材受容層は、インクジェット記録において、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、且つインク滲みやインク溜まりの無い精細な記録が可能であるばかりでなく、感熱記録における色材、そして電子写真記録におけるトナーを強固に接着できる。この理由は、色材やトナーが多孔質層の細孔内に浸入し、三次元網目構造に起因する形状的なアンカー効果により、色材等を強固に固定するためと考えられる、また、このような多孔質構造の色材受容層はカチオン性無機微粒子の含有率が高いので、耐熱性が高く電子写真記録に於ける耐エンボス性も高いという利点を有する。

【0036】カチオン性無機微粒子と後述の水溶性樹脂との含有比率（PB比：水溶性樹脂1重量部に対するカチオン性無機微粒子の重量）としては、層（膜）構造にも大きな影響を与えるが、 $1.5:1\sim 10:1$ が特に好ましい。前記PB比が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積（単位重量当り）が大きくなるため、前記カチオン性無機微粒子の含有比率が $10:1$ を超えると、層（膜）強度が低下し、乾燥時のひび割れが発生しやすくなることがあり、 $1.5:1$ 未満であると、空隙率が減少してインク吸収性能が低下すると共に、透明性を維持し、かつインク滲み及び耐水性を効果的に防止することができないことがある。

【0037】特にOHPフィルムのように、記録用シート of 画像に手で直接触る可能性がある場合には十分な層強度を得る必要があり、前記PB比は、 $5:1$ 以下が特

に好ましく、またインクジェットプリンタ用記録用シートとして、高速インク吸収性を得るにはPB比は $2:1$ 以上が特に好ましい。

【0038】例えば、平均一次粒子径が $10\text{ nm}$ 以下のカチオン性無機微粒子と水溶性樹脂をPB比が $2:1\sim 5:1$ で水溶液中に完全に分散し塗布乾燥した場合、シリカ粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔が $30\text{ nm}$ 以下、空隙率が $50\%$ 以上、細孔比容積 $0.5\text{ ml/g}$ 以上、そして比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0039】前記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシル基を有する樹脂である、ポリビニルアルコール（PVA）、セルロース系樹脂〔メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等〕；キチン類、及びデンブアン；エーテル結合を有する樹脂であるポリエチレンオキサライド（PEO）、ポリプロピレンオキサライド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル（PVE）；アミド基又はアミド結合を有する樹脂であるポリアクリルアミド（PAAM）、ポリビニルピロリドン（PVP）等が挙げられる。また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩及びゼラチン類；スルホン基を有するポリスチレンスルホン酸塩、アミノ基、イミノ基、第3アミン及び第4級アンモニウム塩を有するポリアリルアミン（PAA）、ポリエチレンイミン（PEI）、エポキシ化ポリアミド（EPAM）、ポリビニルピリジン、ゼラチン類を挙げることができる。

【0040】また、前記カチオン性無機微粒子及び水溶性樹脂の溶解、分散に用いる溶媒としては、一般に水系溶媒を用いる。

【0041】本発明の受像シートの色材受容層は、上述のカチオン性無機微粒子及び水溶性樹脂を含む色材受容層塗布液を支持体上に塗布形成し、その塗布層を、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層に水溶性樹脂を架橋させうる架橋剤を含む溶液を付与した後、該架橋剤を含む溶液を付与した塗布層をさらに乾燥、硬化させることにより形成できる。既述のように、特にカチオン性の無機微粒子を用いることにより、色材受容層上にインク画像が形成された場合に、インクと近接する層中のカチオン性物質との間で、該インク中に着色剤として含まれるアニオン性の染料が相互作用して、インクの広がり（流動性）を低下させ安定化させることができる。その結果、インク滲みを防止することが可能となり、かつ耐水性をも向上させることができる。また、無機微粒子に対する樹脂量が少なく、層中の空隙率が高いため、透明性でインク吸収性にも優れる。しかも、カチオン性無機微粒子を多量に用いても、後述する

製造方法により製造することで、ひび割れのない強固な色材受容層を形成することができる。

#### 【0042】受像シートの製造方法ー

本発明の受像シートの製造には、カチオン性無機微粒子及び水溶性樹脂を含む色材受容層塗布液を用い、下記工程よりなる製造方法により作製する。即ち、支持体上に色材受容層塗布液を塗布する工程と、該色材受容層塗布液を塗布した層が減率乾燥速度を示すようになる前に、前記色材受容層塗布液を塗布した層に水溶性樹脂を架橋させる架橋剤を含む溶液を付与する工程と、該架橋剤を含む溶液を付与した層を乾燥、硬化させ、色材受容層を形成する乾燥工程と、を含む製造方法である。該製造方法においては、色材受容層塗布液を支持体上に塗布して形成した色材受容層（多孔質層）に架橋剤を付与し、水溶性樹脂を硬化して色材受容層を形成するが、該架橋剤を付与するタイミングが特に重要となる。以下、受像シートの製造方法の詳細について説明する。

【0043】まず、支持体上に色材受容層塗布液を塗布する工程においては、カチオン性無機微粒子及び水溶性樹脂を含む色材受容層塗布液を公知の塗布方法により支持体上に塗布する。前記色材受容層塗布液の調製方法について、カチオン性無機微粒子として、アミノシラン表面処理シリカ微粒子を用いた場合を一例に説明する。尚、下記濃度は一般的な一例であり、用いるカチオン性無機微粒子や、色材受容層の厚み等により適宜変更可能である。

【0044】色材受容層塗布液は、平均一次粒子径10nm以下のアミノシラン表面処理シリカ微粒子（カチオン性無機微粒子）10～15重量%を水中（溶媒）に添加し、例えば、クレアミックス（エム・テクニク（株）製）等の高速回転湿式コロイドミルを用いて、好ましくは5000～20000rpm程度の高速回転の条件で10～30分間、均一分散が完了するまで分散させた後、アミノシラン表面処理シリカ微粒子に対し、所定のPB比となる量のポリビニルアルコール（水溶性樹脂）を含有する水溶液を加え、更に同様の条件で分散を行うことにより調製できる。得られた色材受容層塗布液は均一ゾルであり、これを下記塗布方法により支持体上に塗布形成することにより、三次元網目構造を有する透明の色材受容層を形成することができる。

【0045】上記色材受容層を主に構成するカチオン性無機微粒子及び水溶性樹脂は、それぞれ単一素材よりなるものでもよいし、複数の素材の混合系でもよい。また、前記色材受容層は2層以上から構成されていてもよく、この場合、それらの色材受容層の構成は、前述した範囲であれば互いに異なる構成を有したものの組み合わせであってもよい。

【0046】前記色材受容層塗布液には、カチオン性無機微粒子、水溶性樹脂及び溶媒のほか、必要に応じて公知の添加剤、即ち、帯電防止剤、媒染剤等を、本発明の

効果を損なわない範囲で添加することもできる。前記添加剤としては、例えば、粒子の分散性を高めるための各種の無機塩類、PH調整剤としての酸、アルカリ類、塗布適性や表面品質を高めるための各種の界面活性剤、表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する、あるいは電子写真法において表面電気抵抗を調整するための、イオン導電性を持つ界面活性剤や電子導電性を持つ金属酸化物微粒子等、表面の摩擦特性を低減するための各種のマット剤、色材の劣化を抑制するための各種酸化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0047】前記塗布方法としては、公知の方法の中から適宜選択することができ、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等が挙げられる。

【0048】次に、乾燥を行っていくが、この場合、色材受容層塗布液を塗布した層（以下、「色材受容液塗布層」、又は単に「塗布層」ということがある。）が、減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層（色材受容層塗布液を塗布した層）に、水溶性樹脂を架橋させる架橋剤を含む溶液を付与する必要がある。

【0049】塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前とは、通常、塗布直後から数分間を指し、この間においては、塗布層中の溶剤の含有量が時間に比例して減少する現象である恒率乾燥速度を示す。このような恒率乾燥速度を示す期間については、化学工学便覧（p. 707～712、丸善株式会社発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0050】具体的には、色材受容層塗布液の塗布後、塗布層の固形分濃度が15～40重量%の範囲となるまで乾燥を行うことが好ましく、20～35重量%になるまで乾燥を行うことが好ましい。固形分濃度が15重量%未満（水分量が多い場合）であると、最終的に得られる色材受容層の表面がユズ肌状態となり、外観が損なわれるばかりか透明性も低下することがある。一方、固形分濃度が40重量%を超えるまで乾燥させると、色材受容層の表面に大きなひび割れを生ずることがある。

【0051】乾燥は公知の方法で行うことができ、例えば、水分量を接触型、或いは、非接触型の水分計等で測定しながら乾燥を行ってもよく、予め乾燥ゾーン内の温度、温風の条件と、乾燥ゾーン内における滞留時間（シートの搬送条件）を設定し、同一条件下で連続的に乾燥処理を行ってもよい。乾燥条件は、色材受容層塗布液の塗布量により異なるが、通常40～150℃の温風を乾燥ゾーン内で0.5～5分間程度吹きつけることにより行われる。

【0052】上記段階で、色材受容層塗布液を塗布した層に、水溶性樹脂を架橋させる架橋剤を含む溶液を付与する。即ち、上記乾燥により塗布層の水分量が所定量

となった後、前記塗布層中に含有される水溶性樹脂を架橋させることができる架橋剤を含む溶液（以下、「架橋剤含有溶液」ということがある。）を付与する。

【0053】前記架橋剤含有溶液は、塗布層内に浸透し、塗布層内の水溶性樹脂と速やかに反応し、水溶性樹脂を高分子化（硬化）させることにより、塗布層の膜強度を高速に、かつ大幅に向上させることができる。従って、色材受容層塗布液の乾燥時に発生するユズ肌現象や、ひび割れの発生を効果的に防止することができる。

【0054】架橋剤としては、色材受容層に用いられる水溶性樹脂との関係で好適なものを選択すればよいが、具体的には、例えば、硼酸、硼酸塩（例、オルト硼酸塩、 $\text{InBO}_3$ 、 $\text{ScBO}_3$ 、 $\text{YBO}_3$ 、 $\text{LaBO}_3$ 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩（例、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタ硼酸塩（例、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{NaBO}_2$ 、 $\text{KBO}_2$ ）、四硼酸塩（例、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsB}_5\text{O}_5$ ）、グリオキザール、メラミン・ホルムアルデヒド（例、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）、メチロール尿素、レゾール樹脂、ポリイソシアネート等が挙げられる。中でも、ポリビニルアルコールと組合わせて使用する場合には、架橋反応が高速に行える点で、硼酸、硼酸塩が好ましい。

【0055】水溶性樹脂としてゼラチンを用いる場合には、ゼラチンの硬膜剤として知られる下記化合物を架橋剤として用いることもできる。即ち、ホルムアルデヒド、クリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1, 3-ビニルスルホニル-2-アプロパノール、N, N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載されたアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載されるカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアリデヒド系化合物；2, 3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、酢酸クロム等である。これらは、二種以上を組合わせて用いることもで

きる。

【0056】前記架橋剤含有溶液は、架橋剤を水及び／又は有機溶剤に溶解して調製できる。架橋剤含有溶液の架橋剤の濃度としては、0.05～10重量％が好ましく、0.1～7重量％がより好ましい。前記濃度が、0.05重量％未満であると、架橋反応が十分に起こらず、膜強度を十分に向上し得ないことがあり、10重量％を超えると、色材受容層塗布液の塗布面の外観が悪化することがある。

【0057】架橋剤を溶解する溶媒としては、一般に水が使用される。一方、前記有機溶剤としては、各材料を溶解させるものを使用すればよく、例えば、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール；メチルエチルケトン等のケトン；酢酸エチル等のエステル；トルエン等の芳香族溶剤；テトラヒドロフラン等のエーテル及びジクロロメタン等のハロゲン化溶剤等が挙げられる。

【0058】上記架橋剤のうち、硼素系の化合物を用いた場合には、形成画像の耐水性及び鮮やかさをさらに向上させる点で、架橋剤含有溶液中にさらにカチオン性ポリマー、カチオン性エマルジョン、カチオン性無機粒子、カチオン性シランカップリング剤等のカチオン性物質等を添加してもよい。ここで、カチオン性物質とは、分子内にアミド基、イミド基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、1級アンモニウム塩基、2級アンモニウム塩基、3級アンモニウム塩基、4級アンモニウム塩基から選ばれる少なくとも1種のカチオン性基を有する化合物を指す。架橋剤含有溶液の付与に際し添加される前記カチオン性物質の添加量としては、0.1～3 g/m<sup>2</sup>程度が好ましい。

【0059】カチオン性物質としては、例えば、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル-β-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化澱粉、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体等が挙げられ、中でも、その分子量が1000～2000程度程度のものが好ましい。前記分子量が、1000未満であると、画像の耐水性の向上効果が不十分となることがあり、20000を超えると、粘度が高すぎてハンドリング性が悪化することがある。

【0060】架橋剤含有溶液を付与する方法としては、公知の方法の中から適宜選択でき、例えば、色材受容層が形成された支持体を架橋剤含有溶液中に浸漬する方法、架橋剤含有溶液を色材受容層上にスプレー塗布する方法、以下に示す公知の塗布方法により色材受容層上に塗布する方法等が挙げられる。前記塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョン



ダイコーター、エアードクターコーター、ブレッドコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等が挙げられる。中でも、色材受容層塗布液の塗布面の外観を損なわない点で、エクストリュージョンダイコーター、カーテンフローコーター、バーコーター等の、色材受容層にコーターが直接接触しない塗布方法が好ましい。

【0061】色材受容層に付与する架橋剤含有溶液の量としては、架橋剤換算で $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が一般的であり、中でも、 $0.05 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0062】前記乾燥工程においては、上記のようにして架橋剤含有溶液が付与された層を再び乾燥し、該層を硬化させると、色材受容層が形成される。本工程の乾燥条件としては、形成される色材受容層の層厚、用いられる水溶性樹脂の種類、架橋剤の種類及び添加量等により変化するが、 $40 \sim 180^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \sim 30$ 分間が一般的であり、中でも、 $40 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 20$ 分間が好ましい。具体的には、以下の通りである。例えば、架橋剤として硼砂を使用する場合、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 下で、 $5 \sim 20$ 分間加熱することが好ましい。

【0063】また、塗布、乾燥後の色材受容層には、表面平滑性、透明性及び塗膜強度を向上させる目的で、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等を用いて、加熱、加圧条件下でロールニップ間に通し加工を施すこともできる。しかし、上記処理は、色材受容層の空隙率を低下させ、インク吸収性を低下させるおそれもあるため、空隙率の低下が少ない条件を設定して行う必要がある。

【0064】色材受容層としては、インク吸収性等の色材受容性の観点から、三次元網目構造を有するような、高い空隙率を有するものが好ましく、具体的には、 $50\%$ 以上の空隙率を有することがより好ましく、 $50 \sim 80\%$ の空隙率を有することが最も好ましい。また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で $0.005 \sim 0.030 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 0.025 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0065】前記空隙率及び細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（商品名：ポアサイザー9320-PC2、（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

【0066】また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、 $30\%$ 以下であることが好ましく、 $20\%$ 以下であることがより好ましい。前記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HG M-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0067】色材受容層の層厚としては、受像シートの用途や記録条件によって異なるが、インクジェット記録の場合は、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必

要があり、色材受容層の空隙率との関連で決定される。例えば、インク量が $8 \text{ nL/mm}^2$ で、空隙率が $60\%$ の場合であれば、色材受容層の層厚としては、約 $15 \mu\text{m}$ 以上必要となる。インクジェット記録の場合、色材受容層の層厚としては、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、感熱転写や電子写真方式の場合には、色材又はトナーを表面に吸着させる点から薄層にでき、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0068】支持体として使用できる材料としては、特に制限はなく、プラスチック等の透明材料や、紙等の不透明材料等、公知のものの中から目的に応じて選択できる。色材受容層の透明性を生かす観点からは、透明支持体若しくは高光沢の不透明支持体が好ましい。

【0069】前記透明支持体の材料としては、光透過性が高く、OHP又はバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐える性質を有する材料が好ましい。具体的には、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類；ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、そしてポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げられる。中でも、入手の容易さ及びコストの点で、ポリエステル類が好ましく、ポリエチレンテレフタレートがより好ましい。透明支持体の厚さとしては、特に制限はなく、取扱性の点で、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0070】前記高光沢の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が $40\%$ 以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って測定することができる。また、不透明支持体の厚さにおいても、特に制限はなく、取扱性の点から $50 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0071】前記高光沢の不透明支持体としては、例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢の紙；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート及びセルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、あるいはポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルム類等に白色顔料等を含有させて不透明にした高光沢の（表面カレンダー処理等を行った）フィルム、あるいは上記各種紙、上記透明プラスチックフィルムまたは白色顔料等含有プラスチックの表面に、白色顔料を含有するか、あるいは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられたフィルム等を挙げることができる。

【0072】さらに、白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成したカルシウム含有発泡PET）も

挙げることができる。また、銀塩写真用支持体として一般的に使用されているポリオレフィンコート紙（表面に白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられた紙支持体等のポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体的一种）、又は金属蒸着層等が設けられた特種紙等も、好適に使用することができる。中でも、白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられた紙支持体、白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられたポリエステル（好ましくはPET）フィルム、白色顔料含有ポリエステルフィルムあるいは白色顔料含有発泡ポリエステルフィルムが好ましい。

【0073】また、前記支持体は、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理を施したものを使用してもよい。

【0074】本発明の受像シートにおいては、色材受容層と支持体との間に、接着性向上や、電気抵抗を調整する等の目的で、下塗層を設けてもよい。また、OHP用受像シートの場合には、色材受容層が設けられていない側の支持体表面、あるいは支持体の両方の表面に、光透過性を高めるための反射防止膜を設けてもよい。

【0075】本発明の受像シートは、支持体の一方の表面に色材受容層を有する態様のみならず、支持体の両方の表面に色材受容層を形成した態様のものであってもよい。両側に色材受容層を設けることは、受像シート自体のカールを抑制する点でも有効である。

#### 〔色材受容層塗布液（1）の組成〕

- |  |           |
|--|-----------|
| (1) アミノシラン表面処理シリカ微粒子<br>（カチオン性無機微粒子、平均1次粒子径：7nm；<br>RA300、日本アエロジル（株）製） | ・・・ 9.9部  |
| (2) イオン交換水   | ・・・ 72.6部 |
| (3) 1Nアンモニア水（pH調整剤）  | ・・・ 5.3部  |
| (4) ポリビニールアルコール9%水溶液<br>（PVA420、（株）クラレ製、<br>ケン化度81.8%、重合度2000）         | ・・・ 31.4部 |

【0080】—塗布、乾燥—  
得られた色材受容層塗布液（1）を、厚み200 $\mu$ mの写真印画紙用ラミネート紙の表面にエクストルージョンダイコーターを用いて200cc/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し（塗布する工程）、熱風乾燥機にて80℃（風速3～8m/sec）で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。その直後、下記組成の硼砂含有溶液

#### 〔硼砂含有溶液（1）の組成〕

- |   |           |
|---|-----------|
| (1) 硼砂6%                                      | ・・・ 25部   |
| (2) フッ素系界面活性剤10%水溶液<br>（F-144D 大日本インキ化学工業（株）） | ・・・ 2部    |
| (3) イオン交換水                                    | ・・・ 68.3部 |
| (4) ポリアリルアミン20%水溶液（媒染剤）                       | ・・・ 3部    |
| (5) ジメチル-2-ヒドロキシアンモニウムクロライド                   | ・・・ 1.7部  |

【0082】（実施例2）実施例1で用いたカチオン性無機微粒子を、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド被覆シリカ微粒子（平均1次粒子径：10nm）に代

【0076】上記製造方法により色材受容層を形成することにより、十分な空隙率を確保するために樹脂量に対し無機微粒子を多量に用いた場合であっても、色材受容層のひび割れの発生を防止することができる。しかも、層中の空隙率が高いため、インクの吸収性も向上し、インクしみやインク溜まりを効果的に抑制することができる。

#### 【0077】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、全て「重量部」及び「重量%」を表す。

#### 【0078】（実施例1）

—色材受容層塗布液（1）の調製—

下記組成中の（1）及び（2）を混合し、高速回転湿式コロイドミル（クレアミックス、エム・テクニク（株）製）を用いて、10000rpmの条件で20分間分散させた後、下記（3）1Nアンモニア水と、下記（4）ポリビニールアルコール9%水溶液とを加え、さらに上記と同一条件下で分散を行い、色材受容層塗布液（1）を調製した。カチオン性無機微粒子と水溶性樹脂との重量比（PB比）は、3.5：1であった。

#### 【0079】

（1）（架橋剤含有溶液）に30秒浸漬してその20g/m<sup>2</sup>を付着させ（架橋剤を含む溶液を付与する工程）、その後さらに80℃で10分間乾燥させた（乾燥工程）。これにより乾燥層厚が32 $\mu$ mの色材受容層を支持体上に形成し、本発明の受像シート（1）を作製した。

#### 【0081】

えたこと以外、実施例1と同様にして、本発明の受像シート（2）を作製した。

【0083】（実施例3）実施例1で用いたカチオン性

無機微粒子を、ポリアクリルアミド系樹脂被覆シリカ微粒子（平均1次粒子径：10nm）に代えたこと以外、実施例1と同様にして、本発明の受像シート（3）を作製した。

【0084】（実施例4）実施例1で調製した硼砂含有

〔硼砂含有溶液（2）の組成〕

（1）硼砂6%	・・・25部
（2）フッ素系界面活性剤10%水溶液 （F-144D 大日本インキ化学工業（株））	・・・2部
（3）イオン交換水	・・・57部
（4）ポリアミジン10%水溶液（媒染剤）	・・・16部
（5）ジメチル-2-ヒドロキシアンモニウムクロライド	・・・1.7部

【0086】（実施例5）実施例1で用いたカチオン性無機微粒子を、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド被覆シリカ微粒子（平均1次粒子径：30nm）に代えたこと以外、実施例1と同様にして、本発明の受像シート（5）を作製した。

【0087】（比較例1）実施例1で用いたカチオン性無機微粒子を、未処理のシリカ微粒子（平均1次粒子

〔色材受容層塗布液（2）の組成〕

（1）未処理のシリカ微粒子（平均1次粒子径7nm）	・・・9.9部
（2）イオン交換水	・・・49部
（3）1Nアンモニア水（pH調整剤）	・・・5.3部
（4）ポリビニールアルコール9%水溶液 （PVA420、（株）クラレ製、 ケン化度81.8%、重合度2000）	・・・55部

【0090】＜受像シートの性能評価＞上記より得られた本発明の受像シート（1）～（5）及び受像シート（6）～（7）を用い、下記評価（a）～（e）を行った。評価、測定の結果を以下の表1に示す。

【0091】（a）空隙率

色材受容層の空隙率を、水銀ボロシメーター（ポアサイザー9320-PC2、島津製作所（株）製）を用いて測定した。但し、空隙率の測定は、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体とし、上記同様に作製した各受像シートを用いて測定した。空隙率は大きい方が、インク溜まりやインク滲みを回避でき、画像の高鮮鋭化の点で有利といえる。

【0092】（b）透明性（ヘイズ値）

色材受容層の透明性を、ヘイズメーター（HGM-2DP、スガ試験機（株）製）を用いて平行光線透過率を測定することによりヘイズ値を求め、透明性の評価の指標とした。尚、ヘイズ値の測定は、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体とし、上記同様に作製した各受像シートを用いて測定した。

【0093】（c）インク滲み

インクジェットプリンタ（商品名：PM-700C、セイコーエプソン（株）製）を用いて、それぞれの受像シート上にマゼンタインクとブラックインクとを隣合せにした格子状の線状パターン（線幅0.28mm）を印画

溶液（1）を、下記組成よりなる硼砂含有溶液（2）に代えたこと以外、実施例1と同様にして、本発明の受像シート（4）を作製した。

【0085】

径：7nm）に代えたこと以外、実施例1と同様にして受像シート（6）を作製した。

【0088】（比較例2）実施例1で調製した色材受容層塗布液（1）を、下記組成よりなる色材受容層塗布液（2）に代えたこと以外、実施例1と同様にして受像シート（7）を作製した。

【0089】

してブラックインクの線の滲み幅を測定し、下記基準に従って評価した。

〔基準〕

○：インク滲みの発生は殆ど認められなかった（0.28～0.30mm）。

△：若干の滲みが認められたが、実用上問題ないレベルであった（0.31～0.35mm）。

×：インクの滲み幅が大きく、実用上問題となるレベルであった（0.35mm以上）。

【0094】（d）インク吸収性

インクジェットプリンタ（商品名：PM-700C、セイコーエプソン（株）製）を用いて、それぞれの受像シート上にY（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（ブラック）、B（青）、G（緑）及びR（赤）のインクによりベタ画像を形成し、その直後（約10秒後）印画部上に紙を接触押圧し、インクの紙への転写の有無を下記基準に従い評価した。

〔基準〕

○：紙上へのインクの転写は全くなかった。

△：紙上にインクが一部転写されたが、実用上問題ないレベルであった。

×：紙上に多量のインクの転写が認められた。

【0095】（e）耐水性

インクジェットプリンタ（商品名：PM-700C、セ

イコーエブソン（株）製）を用いて、それぞれの受像シート上に同一の印画パターンを形成し、3時間放置後、水中に1分間浸漬し、インクの流れ具合を目視で観察し、下記基準に従って評価した。

〔基準〕

○： 水中への染料の流出は全くなかった。  
△： 全体的に染料が流出し、色濃度が低下した。  
×： 水中へ染料がほぼ完全に流れ出てしまった。

【0096】

【表1】

	空隙率 [%]	ヘイズ値 [%]	インクしみ	インク吸収性	画像耐水性
実施例1	35	14	○	○	○
実施例2	35	14	○	○	○
実施例3	65	13	○	○	○
実施例4	35	13	○	○	○
実施例5	60	30	○	○	○
比較例1	65	13	△	○	△
比較例2	46	30	×	△	×

【0097】上記表1の結果から、色材受容層にカチオン性無機微粒子を用いた本発明の受像シート（1）～（5）では、各色材受容層が十分な空隙率を有し、インク吸収性に優れ、インクしみがなく鮮やかで高解像度の画像を形成することができた。さらに、形成されたインク画像は、高い耐水性をも有していた。また、カチオン性無機微粒子の平均一次粒子径を20nm以下とすることで、色材受容層の透明性をも向上でき、くすみがなくより鮮やかな画像を形成することができた。一方、色材受容層にカチオン性無機微粒子を用いなかった受像シ-

ト（6）及び（7）では、無機微粒子としてシリカを用いたことで、ある程度の空隙率とインク吸収性が得られたものの、インクしみを十分に防止することはできず、形成画像の耐水性にも劣っていた。

【0098】

【発明の効果】本発明によれば、インクしみや色相のくすみのない高解像度で鮮やかな画像を形成することができ、かつ該形成画像が高い耐水性を有する受像シートを提供することができる。また、ひび割れの発生のない高品質な受像シートを提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H086 BA01 BA15 BA31 BA33 BA35  
BA37 BA41 BA46  
2H111 AA02 AA08 AA12 AA26 AA27  
CA03 CA12 CA30 CA31 CA33  
CA41 CA47 CA48 DA01 DA02  
DA04